

ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Patent Number: JP63113465
Publication date: 1988-05-18
Inventor(s): AKASAKI YUTAKA; others: 03
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD
Requested Patent: JP63113465
Application Number: JP19860256866 19861030
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G5/06
EC Classification:
Equivalents: JP1811747C, JP5020749B

Abstract

PURPOSE:To enhance light responsivity to illuminated light in a long wavelength region by using a combination of a specified squarylium derivative and specified benzidine derivative.
CONSTITUTION:The electrophotographic sensitive body is provided on a conductive substrate 1 with an electric charge generating layer 2 containing of the squarylium derivative represented by formula I and a charge transfer layer 3 containing one of the benzidine derivative represented by formula II. In these formulae, each of R1 and R2 is alkyl group; R3 is hydrogen, hydroxyl group, methyl, or the like; R4 is alkyl group or alkoxy; and each of R5 and R6 is hydrogen, alkyl group, alkoxy, or the like, thus permitting the obtained electro photographic sensitive body to be high in light responsivity to illuminated long wavelength lights.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤ Int. Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

④ 公開 昭和63年(1988)5月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 電子写真感光体

② 特 願 昭61-256866

② 出 願 昭61(1986)10月30日

⑦ 発 明 者 赤 崎 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑦ 発 明 者 佐 藤 克 洋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑦ 発 明 者 常 田 明 彦 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑦ 発 明 者 須 藤 秀 美 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑦ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社

⑦ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛

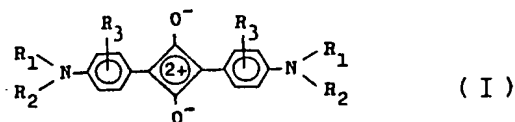
明 細 書

1. 発明の名称

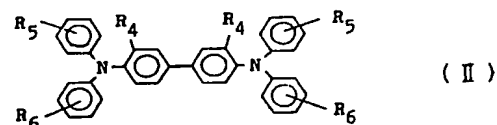
電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に、電荷発生層および電荷輸送層を設けてなる積層型電子写真感光体において、電荷発生層が下記一般式(I)



(式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれアルキル基を示し、R₃ は、水素原子、水酸基、メチル基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を示す。)で表わされるスクエアリウム系化合物を含有し、かつ、電荷輸送層が下記一般式(II)



(式中、R₄ は、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R₅ 及び R₆ は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、または置換アミノ基を示す。)で表わされるベンジジン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真プロセスにおいて使用される電子写真感光体に関する。

従来技術

従来、電子写真感光体として、無定形セレン、セレン合金等の無機系感光材料や、ポリビニルカルバゾール等に代表される有機系感光材料を用いたものが広く知られている。

また、近年、多種の有機系感光材料を用いた電子写真感光体が研究され、特に電荷発生層と電荷輸送層を有する積層型の電子写真感光体が従来のものに比べすぐれた電気特性を有することが報告されている。

これら電子写真感光体に用いられる電荷発生材料としては、ビスアゾ系化合物、トリスアゾ系化合物、フタロシアニン類、ピリリウム化合物、スクエアリウム化合物などが知られており、中でも、フタロシアニン類、トリスアゾ系化合物、スクエアリウム化合物は、可視域から近赤外領域まで感度を有するものとして知られている。

発明が解決しようとする問題点

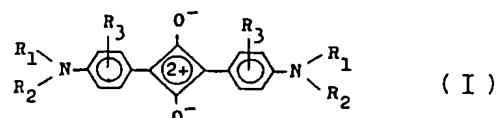
しかしながら、フタロシアニン類は、分光感度が長波長に片寄り、赤色再現性に劣り、トリスアゾ系化合物は、優れた電気特性と十分な感度を有するものではない。

また、特開昭49-105536号公報に示されるスクエアリウム化合物は、高い感度と低い暗減衰を両立させるものではない。

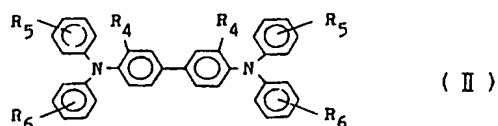
ある。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、鋭意研究の結果、積層型電子写真感光体において、電荷発生層に下記一般式(I)



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれアルキル基を示し、 R_3 は、水素原子、水酸基、メチル基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を示す。)で表わされるスクエアリウム系化合物を含有し、かつ、電荷輸送層が下記一般式(II)



(式中、 R_4 は、アルキル基又はアルコキシ基を示し、 R_5 及び R_6 は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキ

また、特開昭58-214162号公報に示されるスクエアリウム化合物は、十分な感度を有していない。

また、電荷発生剤として、高い光キャリア発生機能を有するものを用いたとしても、電荷輸送剤としての選択が不適切であると電荷発生層で発生した光キャリアの注入効率が悪かったり、光キャリアの移動が十分に行われなことになる感度の低下を生じる場合があり、その選択は慎重に行なう必要があった。

本発明は、上記欠点を解消することを目的とするものである。

したがって、本発明の目的は、長波長光の照射においても、光キャリアを効率よく発生すると共に光キャリアが電荷輸送層に効率よく注入され、かつ、光キャリアの移動が速やかに行われる、感度の高い電子写真感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、可視光から長波長領域までの範囲に感度を有し、長波長光の照射において光応答性の高い電子写真感光体を提供することに

シカルボニル基、または置換アミノ基を示す。)で表わされるベンジジン系化合物を含有させることにより上記目的を達成することができた。

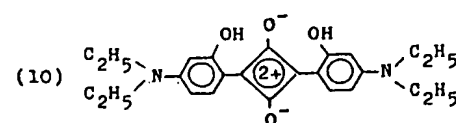
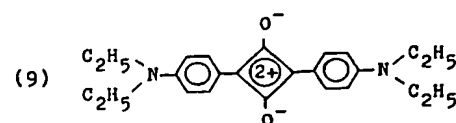
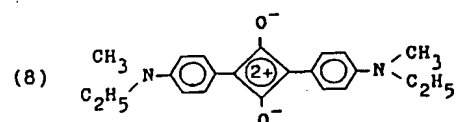
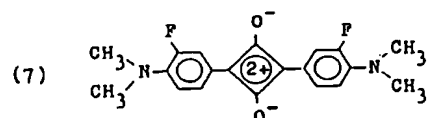
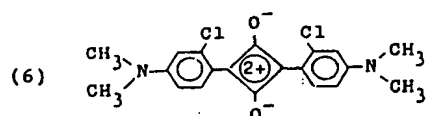
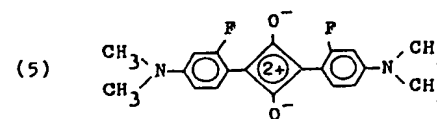
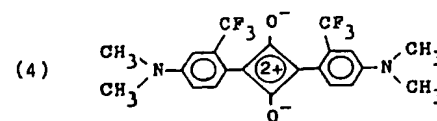
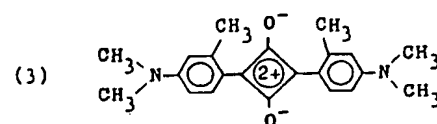
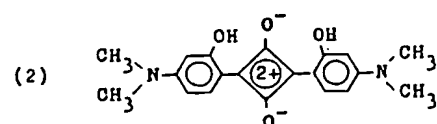
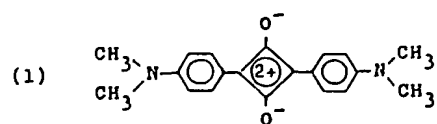
即ち、上記スクエアリウム系化合物と上記ベンジジン系化合物とを組合せて用いる場合には、長波長光照射において光応答性の極めて高い電子写真感光体が得られるのである。

本発明の電子写真用感光体の構成について図面によって説明すると、第1図及び第2図に示すように、導電性支持体1上に前記一般式(I)で示されるスクエアリウム系化合物を含有する電荷発生層2と前記一般式(II)で示されるベンジジン系化合物を含有する電荷輸送層3との積層体より成る感光層4が設けられている。電荷発生層2と電荷輸送層3の積層順位は任意である。本発明においては、感光層4上に保護層あるいは感光層4と導電性支持体1の間に中間層を設けてもよい。

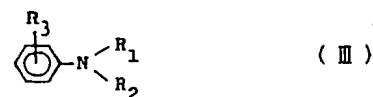
次に、本発明の電子写真感光体を構成する各層について説明する。

電荷発生層には、前記一般式(I)で表わされ

るスクエアリウム系化合物が含まれるが、例えば次のものが使用できる。



これらのスクエアリウム系化合物は、スクエアリン酸と一般式(Ⅲ)



(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、前記したと同じ意味を示す)

で表わされるアニリン誘導体を適当なアルコール系溶媒中で、沸点付近の温度において反応させることによって得ることができる。

電荷発生層は、スクエアリウム系化合物単独で形成されていてもよいが、バインダー樹脂と併用して形成することもできる。

後者の場合において、スクエアリウム化合物のバインダー樹脂に対する比率は10重量%~90重量%、好ましくは30重量%~70重量%である。

バインダー樹脂を使用する場合において、そのバインダー樹脂としては、ポリスチレン、シリコン樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メ

タクリル樹脂、ポリエステル、ビニル系重合体、例えば、ポリビニルブチラル等、セルロース類、例えば、セルロースエステル、セルロースエーテル等、アルキッド樹脂等が使用できる。

電荷発生層の膜厚は0.05~3 μ 、好ましくは0.1~1 μ である。

電荷発生層は、周知の方法で形成される。即ち、バインダー樹脂を併用せずにスクエアリウム系化合物単独で電荷発生層を形成する場合には、溶剤塗布及び真空蒸着法が使用できる。

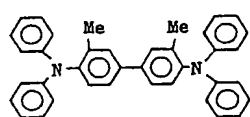
また、バインダー樹脂を併用する場合には、バインダー樹脂中にスクエアリウム系化合物を粉碎した後分散させる。粉碎方法としては、公知の方法、例えば、スペックスミル(SPEX MILL)、ボールミル、レッドデビル(RED DEVIL)(商品名)などが使用できる。

前記スクエアリウム系化合物を分散させたバインダー樹脂は電荷輸送層上、又は導電性支持体上に塗布される。塗布方法としては浸漬法、スプレー法、バーコーター法、アプリケーション法等の方法

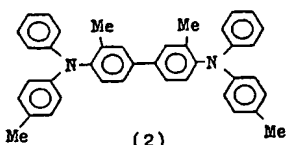
があるが、いずれの方法によっても良好な電荷発生層を形成させることができる。

一方、電荷輸送層には、前記一般式(II)で表わされるベンジジン系化合物が含まれるが、使用できるベンジジン系化合物としては次のものが使用できる。

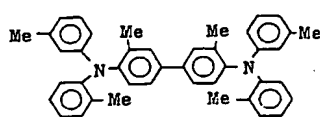
なお、式中、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基を示す。



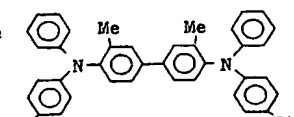
(1)



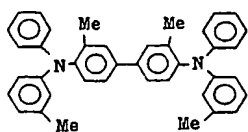
(2)



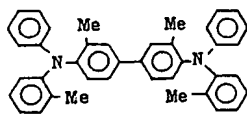
(9)



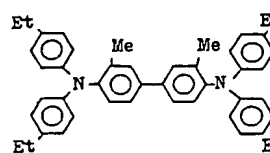
(10)



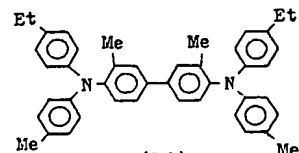
(3)



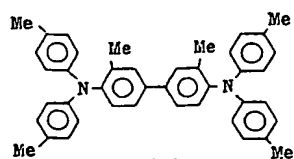
(4)



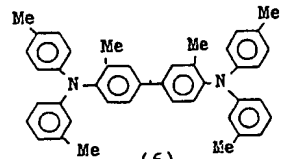
(11)



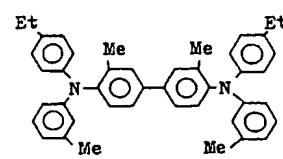
(12)



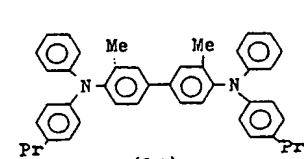
(5)



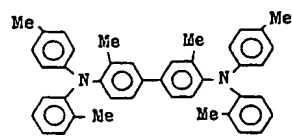
(6)



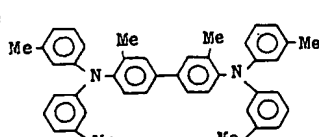
(13)



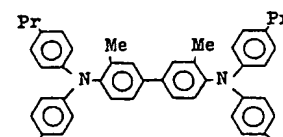
(14)



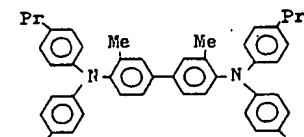
(7)



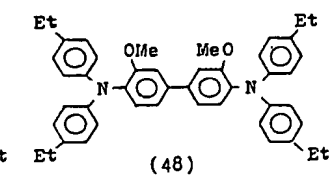
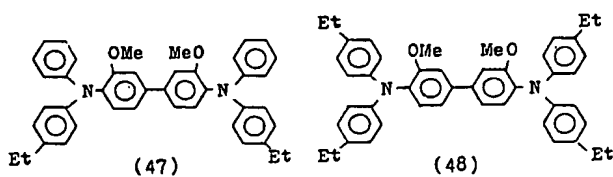
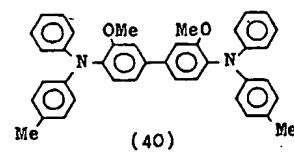
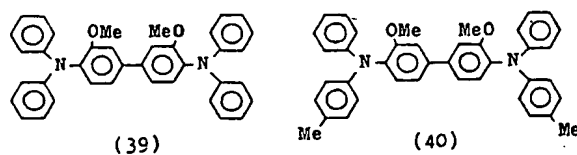
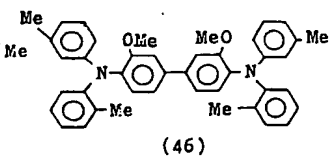
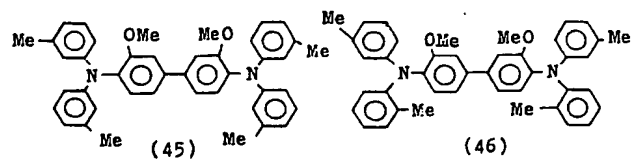
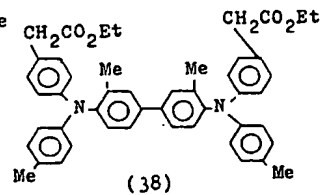
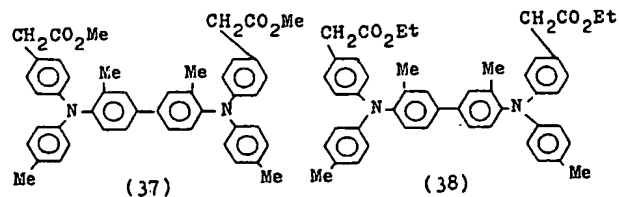
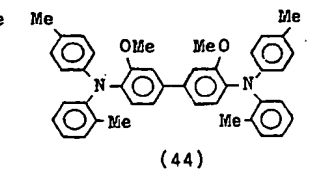
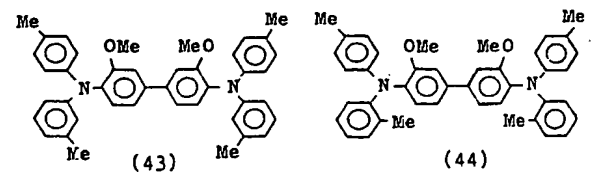
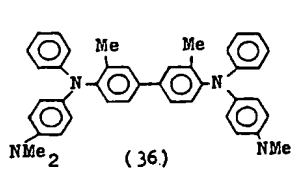
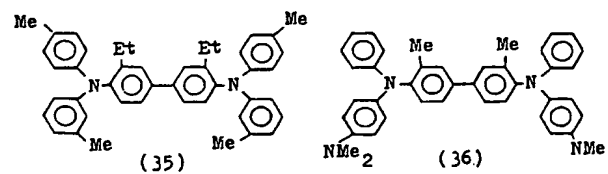
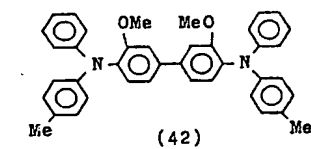
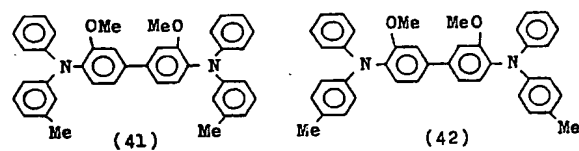
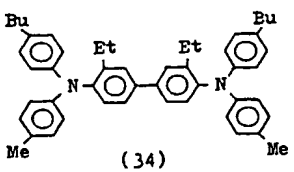
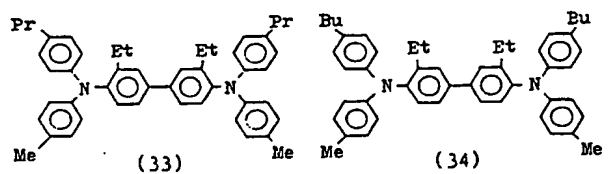
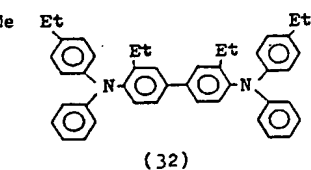
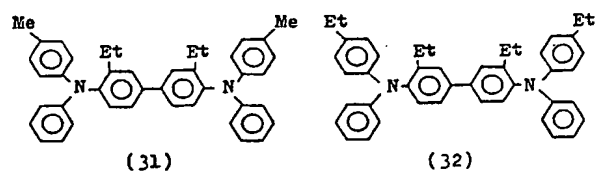
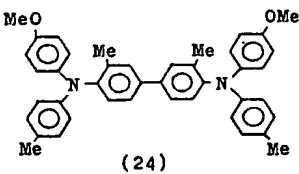
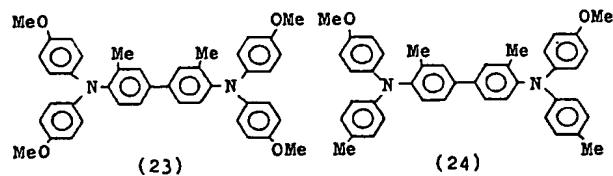
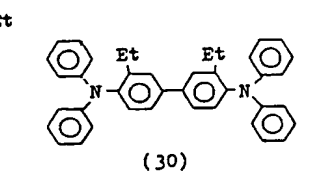
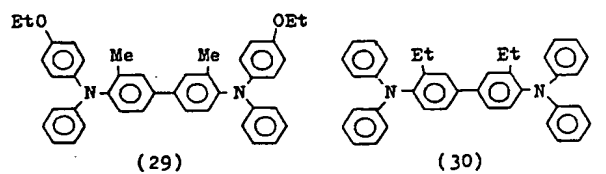
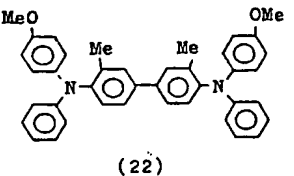
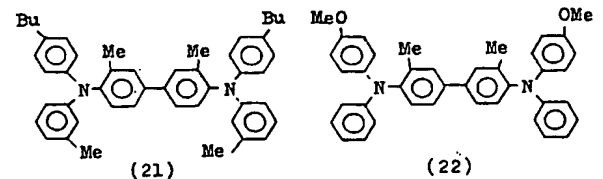
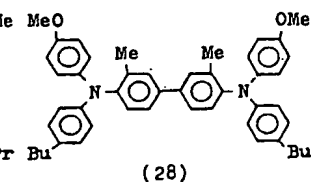
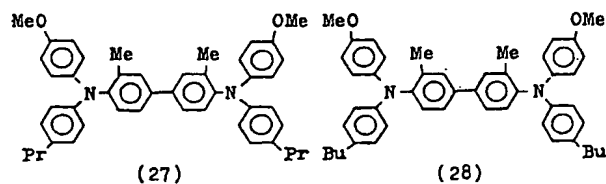
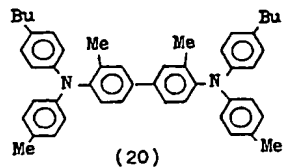
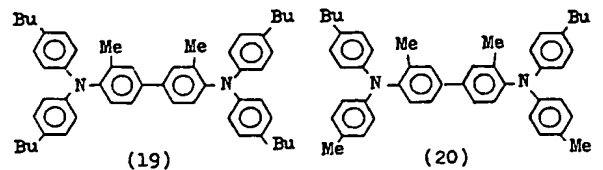
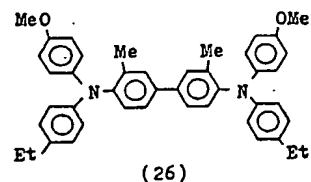
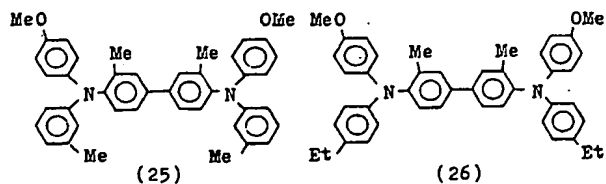
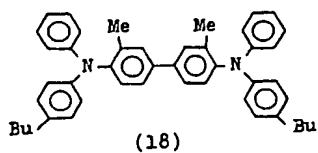
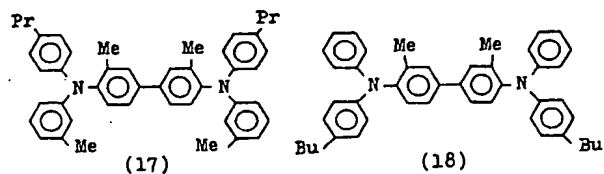
(8)

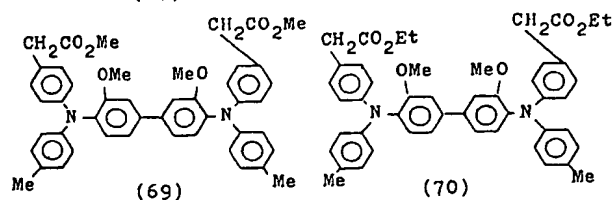
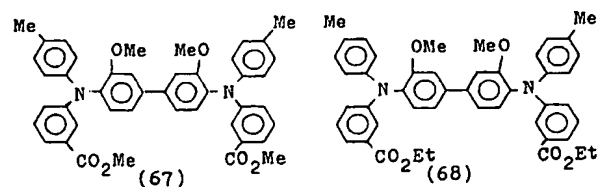
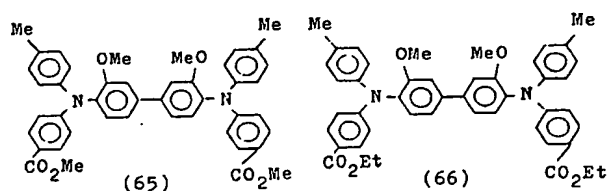
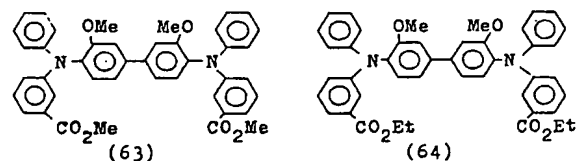
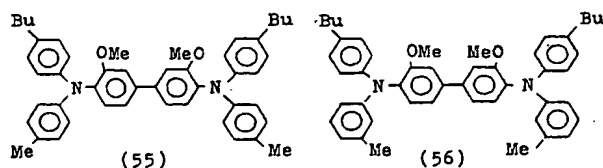
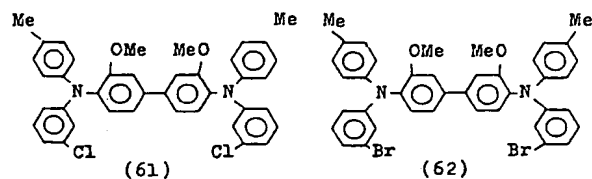
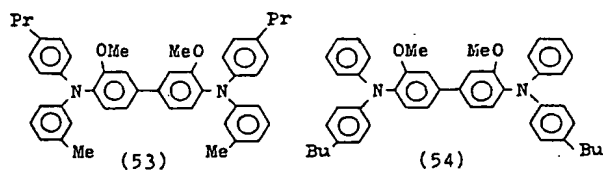
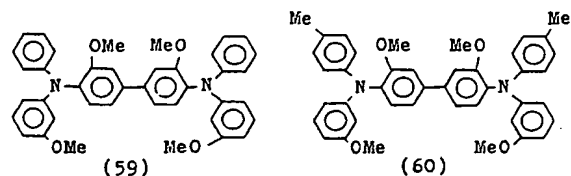
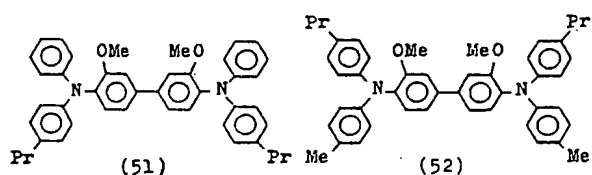
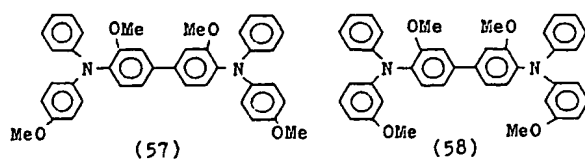
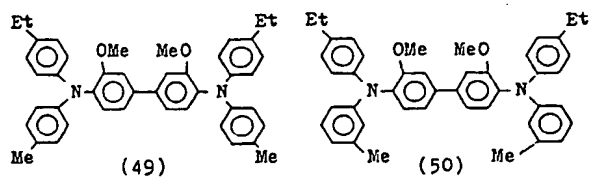


(15)



(16)





これらの化合物は、それ自体では成膜性がないため成膜性が良好なバインダー樹脂と組合せて使用される。使用できるバインダー樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリカーボネートなどの汎用樹脂等があげられる。

電荷輸送層は前記一般式(Ⅱ)で表わされるベンジジン化合物とバインダー樹脂とを両者を溶解する溶剤に溶解し、塗布することによって形成する。前者と後者の配合比は5:1~1:5、好ましくは3:1~1:3である。

電荷輸送層の膜厚は5~50μ程度である。

又、導電性支持体としては、金属や導電処理を施した紙、導電層を有する高分子フィルムやガラスなどが使用できる。

本発明において、所望により設けられる保護層としては、金属酸化物を樹脂中に分散したもの、電子受容性化合物を樹脂中に添加したものがあげられる。又、中間層としては、酸化アルミニウム

などの金属酸化物あるいはアクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタンなどがあげられる。

本発明の電子写真感光体において、電荷の注入、輸送機能が適切になされているか否かは、初期帯電後、表面電位が $1/5$ になるまでに必要な露光量を測定することにより判断できる。これは、上記特性が主として電荷の注入効率、輸送効率に左右させるからである。

前記一般式(II)で表わされるベンジジン系化合物を含む電荷輸送層を用いた場合でも、電荷発生層に前記一般式(I)で表わされるスクエアリウム系化合物を用いない場合には、光応答性の高い感光体は得られない。これは、電荷発生剤の電荷発生機能と、電荷注入性の悪さに起因するものと思われる。このように、本発明においては前記の二つの化合物の選択は電荷注入特性上極めて重要である。

実施例

次に本発明を実施例により説明する。

所に放置し、その時の表面電位 V_{p0} (V)を測定し、次いで、タングステンランプを用い、表面の照度が5ルクスになるようにして光を照射し、その表面電位が V_{p0} の $1/5$ になるまでの時間を求め、露光量 $E_{1/5}$ ($\text{lux} \cdot \text{sec}$)を算出した。その結果、 $V_{p0} = -905$ (V)、 $E_{1/5} = 3.2 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ であった。

また、長波長光に対する感度は、以下のようにして測定した。

感光体を暗所でコロナ放電を行ない帯電させた後、モノクロメーターを用いて800nmに分光した 1 MW/cm^2 の単色光を照射し、その表面電位が $1/5$ になるまでの時間を測り、露光量を求めた。その結果は、 15.0 erg/cm^2 であった。

実施例2～6

実施例1において、電荷発生材料、輸送材料を第1表に示す組合せで変更した以外は、同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を第1表に示す。

実施例1

ポリビニルブチラール樹脂(商品名:BLX 積水化学製)1重量部をシクロヘキサノン40重量部に溶解し、その中に電荷発生材料として、例示化合物No.1を1重量部混合し、次いで、ペイントシェーカーによってよく分散し、得られ分散物をアプリケーションによってアルミニウムシート上に塗布し、乾燥して、電荷発生層を形成した。乾燥後の膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ であった。

この電荷発生層上に、電荷輸送材料である例示化合物No.5 1重量部、ポリカーボネート樹脂(商品名:レキサン145 GE社製 分子量35,000~40,000)1重量部、ジクロルメタン15重量部からなる均一溶液をアプリケーションで塗布、乾燥し電荷輸送層を形成した。膜厚は $20 \mu\text{m}$ であった。

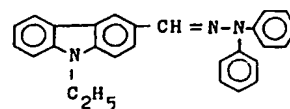
以上のようにして得られた感光体を、静電複写紙試験装置(川口電機製作所製SP-428)を用いて以下の特性評価を行なった。まず -6 KV のコロナ放電を施して負帯電させた後、2秒間暗

第1表

	電荷発生 材料 No.	電荷輸送 材料 No.	V_{p0} (Volt)	$E_{1/5}$ ($\text{lux} \cdot \text{sec}$)	800nmでの感度 $E_{1/5}$ ($\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$)
実施例2	1	23	-850	3.2	15.5
実施例3	1	41	-945	3.5	17.5
実施例4	2	5	-980	3.1	14.0
実施例5	2	23	-915	3.0	14.0
実施例6	2	41	-970	3.4	17.0

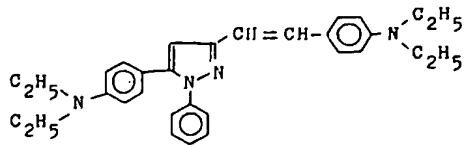
比較例1

実施例1において、電荷輸送材料を下記の化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行なった。



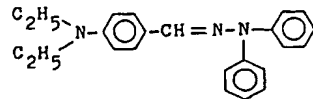
比較例2

実施例1において、電荷輸送材料を下記の化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行なった。



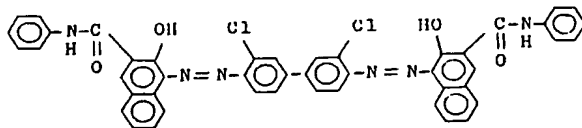
比較例 3

実施例 1 において、電荷輸送材料を下記の化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行なった。



比較例 4

実施例 1 において、電荷発生材料を下記の化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行なった。



比較例 5

長波長光の照射において高い光応答を示す。

本発明の電子写真用感光体は、電子写真複写機のみならず、半導体レーザープリンターなどに広く用いることができる。

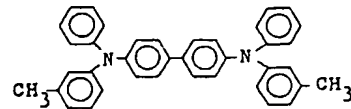
4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は、それぞれ本発明の電子写真感光体の模式図である。

1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、4…感光層。

特許出願人 富士ゼロックス株式会社
代理人 弁理士 渡部 剛

実施例 1 において、電荷輸送材料を下記の化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行なった。



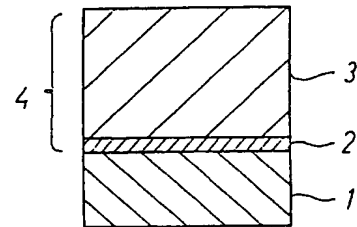
上記比較例 1～5 の結果を第 2 表に示す。

第 2 表

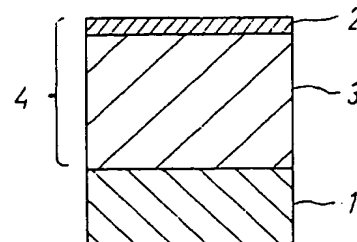
	V _{po} (Volt)	E _{1/5} (lux·sec)	800nmでの感度 E _{1/5} (erg·cm ⁻²)
比較例 1	-750	4.7	26.0
比較例 2	-815	4.9	27.0
比較例 3	-850	5.0	27.5
比較例 4	-925	8.5	—
比較例 5	-780	4.0	20.5

発明の効果

上記第 1 表及び第 2 表の比較からも明らかなように、本発明の電子写真感光体は、上記のように一般式 (I) で表わされるスクエアリウム系化合物と上記一般式 (II) で表わされるベンジジン系化合物との組合せを用いたことにより、可視光から長波長領域までの範囲に感度を有し、そして、



第 1 図



第 2 図